

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-223937

(43)Date of publication of application : 17.08.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/022

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 10-027307

(71)Applicant : FUJI FILM OLIN KK

(22)Date of filing : 09.02.1998

(72)Inventor : KATSUMATA TAKEHIKO
TAKAGI YOSHIHIRO

(54) POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photoresist composition capable of forming a resist pattern superior in adhesion with a substrate, above all, the substrate obtained by forming a thin film made of metal oxide or sulfide or the like formed by vapor deposition or sputtering on a glass plate.

SOLUTION: This photoresist composition is prepared by adding at least one of N-containing heterocyclic compounds selected from 8-oxyquinoline derivatives and 4-hydroxypteridine derivatives and 1,10-phenanthroline derivatives and 2,2'-bipyridyl derivatives to the photosensitive composition composed of a compound having a quinonediazido group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-223937

(43)公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/004
7/022
7/039
H 0 1 L 21/027

識別記号
5 0 1

F I
G 0 3 F 7/004
7/022
7/039
H 0 1 L 21/30
5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-27307
(22)出願日 平成10年(1998) 2月9日

(71)出願人 591221097
富士フイルムオーリン株式会社
東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号
(72)発明者 勝又 剛彦
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ
イルムオーリン株式会社内
(72)発明者 高木 良博
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ
イルムオーリン株式会社内
(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57)【要約】

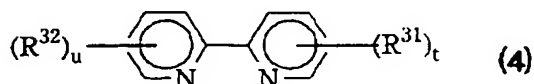
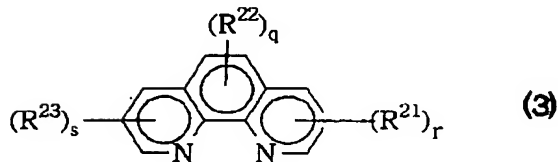
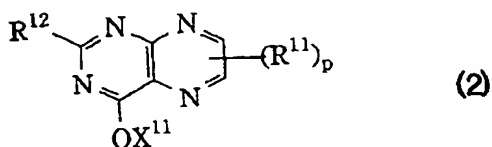
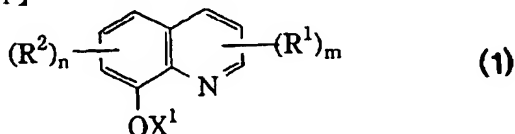
【課題】 基板との密着性が優れたレジストパターンを形成しうる、ポジ型ホトレジスト組成物、とりわけ、金属酸化物、金属硫化物などの薄膜をガラス上に蒸着あるいはスパッタリングによって形成させた基板に対して密着性が優れたレジストパターンを形成しうるポジ型ホトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 キノンジアジド基含有化合物から成る感光性組成物に8-オキシキノリン誘導体、4-ヒドロキシプテリジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、2,2'-ビピリジル誘導体から選ばれる少なくとも一つの含窒素ヘテロ環化合物を添加したことを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 キノンジアジド基含有化合物から成る感光性組成物に一般式 (1) ~ (4) の化合物から選ばれた少なくとも 1 種の含窒素ヘテロ環化合物を含有させたことを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物。

【化 1】



(式中の X¹ 及び X¹¹ は、同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、アシル基又はアルキル基を表し、R¹、R²、R¹¹、R¹²、R²¹、R²²、R²³、R³¹ 及び R³² は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルキル基、アミノ基、ハロゲン原子又はメルカプト基を表す。また、m、n、r 及び s は、それぞれ 0 又は 1 ~ 3 の整数を表し、p 及び q は、それぞれ 0、1 又は 2 であり、t 及び u は、それぞれ 0 又は 1 ~ 4 の整数を表す)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なポジ型ホトレジスト組成物、さらに詳しくは、半導体デバイスや TFT (薄膜トランジスタ) などの製造に有効な、シリコン基板やクロム、タンタル、銅などの金属基板、ガラス基板、金属酸化物や金属硫化物などの薄膜をガラス上に蒸着あるいはスパッタリングによって形成させた基板、などの密着性に優れたレジストパターンを形成しうるポ

ジ型ホトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、IC や LSI などの半導体デバイス、プリント回路基板、TFT、あるいは液晶表示素子などの製造プロセスにおいては、ホトエッチング法による微細加工が行われ、シリコン基板やクロム、モリブデン、タンタルなどの金属基板上にホトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上にマスクパターンを介し、紫外線などの活性光線を照射後、現像して得られたレジストパターンを保護膜として該基板をエッチングするという方法がとられている。この方法において用いられるホトレジスト組成物としては、被膜形成用のアルカリ可溶性ノボラック型樹脂に、キノンジアジド基含有化合物、特に、キノンジアジド基含有ベンゾフェノン系化合物から成る感光成分を組み合わせたポジ型ホトレジスト組成物が好適であることが知られている (例えば、米国特許第 4377631 号明細書、特開昭 62-35349 号公報、特開平 1-142548 号公報、特開平 1-179147 号公報)。

【0003】 ところで、ホトレジストには、活性光線の照射部分が硬化して不溶化する性質を利用し、未照射部分を現像液により溶解除去することによってレジストパターンを形成するネガ型のものと、逆に照射部分が現像液により溶解除去されることによってレジストパターンを形成するポジ型のものが知られている。ポジ型ホトレジストは、ネガ型ホトレジストに比べて画像の切れや解像度に優れ、かつ活性光線の照射時に酸素による影響を受けず、また、塗布後の安定性にも優れているため、加工寸法の微細化に対応できるものとして注目されている。

【0004】 しかしながら、この加工寸法の微細化に対応するには、ポジ型ホトレジストの有する解像度に加えて、下地基板との密着性が極めて重要であり、微細なレジストパターンが、現像、エッチングなどの処理中、下地基板から容易に剥離することなく強く密着していることが要求される。この点において、従来のポジ型ホトレジストは十分でなく、加工寸法の微細化に対応できなくなっている。このポジ型ホトレジストの下地基板に対する密着性を向上させるために、不飽和ジカルボン酸とエチレングリコールから重縮合反応により得られる化合物をポジ型ホトレジストに添加したもの (特開昭 59-172643 号公報)、ポリベンゾオキサゾールの前駆体とポリベンゾイミダゾール誘導体を配したポジ型ホトレジスト (特開平 4-46345 号公報)、ベンゾトリアゾールカルボン酸誘導体をポジ型ホトレジストに添加したもの (特開平 5-82935 号公報) または、ベンゾイミダゾール誘導体をポジ型ホトレジストに添加したもの (特開平 6-28657 号公報) などが知られている。これらの例に見られるように、基板との密着性を向上させるポリエステル化合物やヘテロ環化合物が見いだ

3

されている。しかしながら、これらのものにおいても現在の加工寸法の微細化に対応するためには、下地基板に対して必ずしも十分な密着性を有しておらず、とりわけ金属酸化物や金属硫化物基板に対して密着性改善効果がなお不足している。またポジ型ホトレジストの現像性を悪くし、現像処理の際、活性光線の照射部分が完全に現像液により除去されず、レジスト残りを生じるという新たな問題点を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、下地基板との密着性が優れたレジストパターンを形成するポジ型ホトレジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。とりわけ、シリコンやタンタルなどの金属基板だけでなく、ガラス基板や金属酸化物、金属硫化物の薄膜をガラス上に蒸着あるいはスパッタリングによって形成させた基板との密着性も優れたレジストパターンを形成するポジ型ホトレジスト組成物を提供することを目的としている。

【0006】

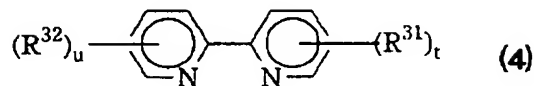
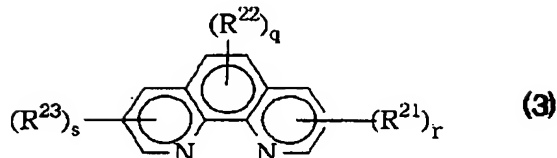
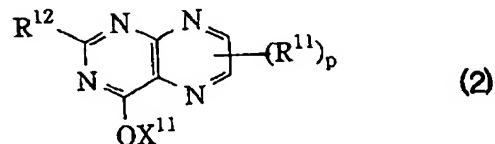
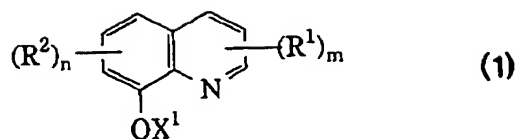
【課題を解決するための手段】本発明者らは、 α -キノンジアジド化合物を用いたポジ型ホトレジスト組成物について、下地基板との密着性を向上させるために各種の含窒素ヘテロ環化合物の添加効果を鋭意検討を重ねた結果、 α -キノンジアジド化合物を基本成分とした組成物に対し、特定の含窒素ヘテロ環化合物が特に優れた効果を有することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、キノンジアジド基含有化合物から成る感光性組成物に一般式(1)～(4)の化合物から選ばれた少なくとも1種の含窒素ヘテロ環化合物を含有させたことを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物である。

【0008】

【化2】

4



【0009】一般式(1)～(4)において、 X^1 及び X^{11} は、同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、アシル基又はアルキル基を表し、好ましいアシル基はアセチル基、プロピオニル基及びブチリル基など炭素数2～4の基であり、好ましいアルキル基はメチル基、エチル基、 i -プロピル基、 n -プロピル基など炭素原子数1～3の基である。 R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{31} 及び R^{32} は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルキル基、アミノ基、ハロゲン原子又はメルカプト基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{31} 及び R^{32} がアルキル基を表す場合、好ましいアルキル基は、メチル基、エチル基、 i -プロピル基、 n -プロピル基などの炭素原子数1～3の基である。ハロゲン原子を表す場合、好ましいハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子である。アミノ基を表す場合、そのアミノ基は、1又は2個のメチル基、エチル基、 i -プロピル基、 n -プロピル基など炭素数1～3のアルキル基によって置換されてもよい。また、 m 、 n 、 r 及び s は、それぞれ0又は1～3の整数を表し、 p 及び q は、それぞれ0、1又は2であり、 t 及び u は、それぞれ0又は1～4の整数を表す。 m 、 n 、 p 、 q 、 r 及び s が2以上の整数の場合、その複数の置換基は同じでなくてもよい。

【0010】一般式(1)～(4)の好ましい化合物を

以下に示すが、本発明の化合物は、これらに限定されない。

- (1) 6-メチル-8-ヒドロキシキノリン
- (2) 6-エチル-8-ヒドロキシキノリン
- (3) 5-メチル-8-ヒドロキシキノリン
- (4) 8-ヒドロキシキノリン
- (5) 8-アセチルオキシキノリン
- (6) 4-ヒドロキシプテリジン
- (7) 2, 4-ジヒドロキシプテリジン
- (8) 4-ヒドロキシプテリジン-2-スルホン酸
- (9) 2-エチル-4-ヒドロキシプテリジン
- (10) 2-メチル-4-ヒドロキシプテリジン
- (11) 1, 10-フェナントロリン
- (12) 5, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン
- (13) 3, 8-ジメチル-1, 10-フェナントロリン
- (14) 3, 8-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン
- (15) 5-カルボキシ-1, 10-フェナントロリン
- (16) 5, 6-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン
- (17) 1, 10-フェナントロリン-5-スルホン酸
- (18) 4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル
- (19) 2, 2'-ビピリジル
- (20) 2, 2'-ビピリジル-5-カルボン酸
- (21) 5, 5'-ジクロロ-2, 2'-ビピリジル
- (22) 3, 3'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビピリジル
- (23) 3, 3'-ジメルカプト-2, 2'-ビピリジル

【0011】上記の例示化合物のうち、とくに好ましい化合物は、4-ヒドロキシプテリジン、1, 10-フェナントロリン、2, 2'-ビピリジル、8-ヒドロキシキノリン、8-アセチルオキシキノリンである。

【0012】これらの化合物のうち、8-ヒドロキシキノリン誘導体は、常法に従って対応するキノリンを無水条件で水酸化カリウムと200~250°Cに加熱するか、又はo-ニトロけい皮酸を還元して得られる。4-ヒドロキシプテリジン誘導体は、常法に従って対応する4, 5-ジアミノピリミジンとグリオキサールを反応させて得られる。また、1, 10-フェナントロリン誘導体及び2, 2'-ビピリジル誘導体も常法に従い、それぞれ1, 10-フェナントロリン及び2, 2'-ビピリジルに置換基を付加させて得られる。

【0013】化合物(1)~(4)の添加量は、基板の種類と組成物の内容によって最適範囲は異なるが、組成物の固形成分に対して0.01~15重量%、好ましくは0.1~5重量%の間である。

【0014】本発明の化合物(1)~(4)から選ばれ

る化合物をホトレジスト組成物中に添加することによって下地基板との密着性が著しく向上し、それにとまってホトレジストで保護したパターンの微細加工の過程でサイドエッチの進行が防止されてパターンの精度が維持される。本発明で下地基板という場合、本発明のレジスト組成物と直接接する層を指しており、それが金属板やガラス板などの支持体そのものである場合もあり、また支持体上に蒸着、塗設などの手段で設けられたパターンニング用の薄膜材料の層のこともある。特に本発明の効果が大きな下地基板は、金属硫化物や金属酸化物の薄膜をガラス上に蒸着あるいはスパッタリングによって形成させた基板である。とりわけ、従来金属硫化物を基板とする場合に密着性を改善する手段がなかったが、本発明はこの目的にとくに適している。なお、念のために付言するならば、特公昭60-11344号には、感光性複写材料の支持体への密着性改良のために環状ヒドロキシ化合物の使用が開示されており、その中に8-ヒドロキシキノリンも記載されている。しかし、この支持体は、アルミニウム板であり、本発明とは対象基板も、適用分野と実施形態も異なるものである。

【0015】本発明の組成物においては、感光性成分として、キノンジアジド基含有化合物が用いられる。このキノンジアジド基含有化合物としては、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸又はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸との完全エステル化物や部分エステル化物などを挙げることができる。

【0016】また、他のキノンジアジド基含有化合物、例えばオルトベンゾキノンジアジド、オルトナフトキノンジアジド、オルトアントラキノンジアジド又はオルトナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類及びこれらの核置換誘導体、さらにはオルトキノンジアジドスルホンクロリドと水酸基又はアミノ基をもつ化合物、例えばフェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1, 3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残してエステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミンなどとの反応生成物なども用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0017】これらのキノンジアジド基含有化合物は、例えば前記ポリヒドロキシベンゾフェノンと、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホンクロリド又はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホンクロリドとをジオキサンなどの適当な溶媒中において、トリエタノールアミン、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリな

どのアルカリの存在下に縮合させ、完全エステル化又は部分エステル化することにより製造することができる。

【0018】本発明組成物においては、バインダーすなわち被膜形成用物質として、アルカリ可溶性樹脂が用いられる。このアルカリ可溶性樹脂については特に制限はなく、従来ポジ型ホトレジスト組成物において、被膜形成用物質として慣用されているアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。本発明に係わるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、*o*-ポリヒドロキシスチレン、*m*-ポリヒドロキシスチレン、*p*-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、*o*/*p*-及び*m*/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部*o*-アルキル化物（例えば、5〜30モル%の*o*-メチル化物、*o*-（1-メトキシ）エチル化物、*o*-（1-エトキシ）エチル化物、*o*-2-テトラヒドロピラニル化物、*o*-（*t*-ブトキシカルボニル）メチル化物等）もしくは*o*-アシル化物（例えば、5〜30モル%の*o*-アセチル化物、*o*-（*t*-ブトキシ）カルボニル化物等）、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0019】特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び*o*-ポリヒドロキシスチレン、*m*-ポリヒドロキシスチレン、*p*-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部*o*-アルキル化、もしくは*o*-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。

【0020】ノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を酸性条件下で縮合させた樹脂である。好ましいノボラック樹脂としては、例えばフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*m*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*p*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*o*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*o*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*m*-*p*-混合クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール/クレゾール（*m*-, *p*-, *o*-または*m*-/*p*-, *m*-/*o*-, *o*-/*p*-混合のいずれでもよい）の混合物とホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂などが挙げられる。所定のモノマーとしては、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレ

ゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*o*-クチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、*m*-ブトキシフェノール、*p*-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0021】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール体を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせ用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0022】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000〜30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは、重量平均分子量が800〜200,000で、数平均分子量が400〜60,000のものが好ましい。また、これらのノボラック樹脂は、1種類のみで使用しても良いし、あるいは2種類以上を組み合わせ使用しても良い。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体などのアルカリ可溶性樹脂の重量平均

分子量は、2000以上、好ましくは5000～20000、より好ましくは10000～100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。以上のアルカリ可溶性樹脂全体の使用量は、レジスト組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、0～70重量%、好ましくは0～30重量%である。

【0023】本発明組成物には、さらに必要に応じて組成物の系に相溶性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための樹脂、可塑剤、安定剤あるいは現像した像をより一層見やすくするための着色料、またより増感効果を向上させるための増感剤などの慣用されている成分を添加含有させることができる。

【0024】本発明組成物においてアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基含有化合物を基本組成中とする場合の両者の割合は、通常使用される範囲内であればよく、通常前者100重量部に対し、後者5～200重量部、好ましくは20～100重量部の範囲内である。このアルカリ可溶性樹脂が多すぎると画像の忠実性に劣り、転写性が低下するし、少なすぎるとレジスト膜の均質性が悪くなり、解像力も低下する傾向がみられる。

【0025】また、密着性向上剤である本発明の化合物（1）～（4）の配合量は、固形組成物全量の100重量部当り、0.01～15重量部、好ましくは0.5～5重量部の範囲で選ばれる。この量が0.01重量部未満では密着性増強効果が十分に発揮されないし、15重量部を超えると量の割には密着性増強効果が得られず、感度も低下するため好ましくない。

【0026】本発明組成物は、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基含有化合物と一般式（1）～（4）の化合物及びその他の上記した必要に応じて用いられる各種添加成分とを、適当な溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。

【0027】このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、1, 1, 1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0028】本発明の組成物を塗布する下地基板としては、タンタル、モリブデン、クロム、鉄、亜鉛、ニッケル、鉄、インジウム、銅などの金属及びその合金、その酸化物、その硫化物、ガラス、ポリエステルなどのプラスチックシート、あるいは半導体素子の製造に使用されるシリコンウエハーなどの基板を挙げることができるが、本発明の化合物（1）～（4）は、金属硫化物や金属酸化物の薄膜をガラス上に蒸着あるいはスパッタリングによって形成させた基板に対しては、特に高い密着性を有するので、液晶ディスプレイパネルやプラズマディスプレイパネルなどの回路基板の製造には極めて有効である。本発明の組成物は、下地基板上にロールコーター、ディップコーター、スピンナーなどを使用して塗布し、乾燥後、所要の原画フィルムを介して、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどにより活性光線を選択的に照射する。次いでアルカリ性水溶液、例えばアルカリ剤としてケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第3リン酸ナトリウム、第2リン酸ナトリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムなどの無機アルカリ、低級アミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシなどの有機アルカリを用いた水溶液により活性光線の照射部分を溶解除去することによって、下地基板上に、密着性の極めて優れたレジストパターンを形成することができる。

【0029】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0030】〔実施例1〕m-クレゾールとp-クレゾールとを重量比6：4で混合したものを用いて常法により製造したクレゾールノボラック型樹脂（重量平均分子量12000）100gと2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノーン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸エステル30gと表1の例示化合物4gとをエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート400gに溶解して調製したボジ型ホトレジスト溶液を、クロムをガラス支持板上に蒸着させた金属基板上に膜厚3.00μmになるようにスピンナー塗布したのち、ホットプレート上で110℃で90秒間バークし、線幅20.0μmのラインアンドスペースのテストパターンマスクを介してコンタクト露光装置PLA-500F（キャノン社製）を用いて露光を行った。

【0031】次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に65秒間浸せきすることにより、露光部分を除去し、クロム上にレジストパターンを形成したのち、ホットプレート上で130℃で3分間バークし、露出したクロムをレジストパターンをマ

スクとしてフッ酸・硝酸系エッチング液に3分又は5分間浸せきすることによりクロムをエッチングした。次いで、レジストを除去してクロムとの密着性を評価するため、電子顕微鏡によりクロム上のパターンの線幅を測定した結果を表1に示す。いずれも17.0～20.0 μ mの間に入り、微細なレジストパターンにおいても良好な密着性を有していることが確認された。またそのスペース上にレジストの現像残りは見られなかった。

(表1)

例示化合物	エッチング 時間	線幅	レジストの現像残り	備考
(4)	5分	18.9	なし	本発明
(6)	5分	18.0	なし	本発明
(11)	5分	17.5	なし	本発明
(19)	5分	17.0	なし	本発明
—	5分	15.0	なし	比較例

(注) 線幅の単位は、ミクロン。

【0034】〔実施例2及び比較例2〕下地基板をガラス上に硫化亜鉛層を蒸着して設けた複合基板とした以外は、実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成させ、エッチングマスク後の線幅を観察した。結果を表2に示す。また比較例2として下地基板を実施例2と

(表2)

【0032】〔比較例-1〕実施例1において本発明に係わる化合物を配合しない以外は実施例1と全く同様な操作で形成された比較例1のレジストパターンの密着性を実施例と同様に評価した結果も表1に示した。この結果は、サイドエッチによって線幅の細りが生じて入ることが示された。

【0033】

【表1】

同じものにした以外は比較例1と全く同様な操作で形成されたレジストパターンの密着性を同様に評価した結果も表2に示した。

【0035】

【表2】

例示化合物	エッチング 時間	線幅	レジストの現像残り	備考
(4)	20分	95.2	なし	本発明
(6)	20分	90.3	なし	本発明
(11)	20分	87.1	なし	本発明
(19)	20分	81.2	なし	本発明
—	20分	50.1	なし	比較例

(注) 線幅の単位は、ミクロン。40

【0036】〔実施例-3〕没食子酸イソアミル1モルとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルとの縮合物20重量部、フェノールノボラック樹脂 PR-1050 (住友デュレズ社製) 50重量部、カシュー変性ノボラック樹脂 17BB (カシュー社製) 10重量部、ポリビニルメチルエーテル Lutonal M-40 (BASF社製) 20重量部、8-ヒドロキシキノリン (市販のもの) 1.5重量部をエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート150重量部、メチルエ

チルケトン100重量部及びエチレングリコールモノメチルエーテル50重量部から成る混合溶液に溶解し、ろ過することによってポジ型感光性樹脂組成物の塗布液を得た。次いで、アルカリ脱脂剤及び希硫酸で脱脂及び洗浄された、市販の0.15mm厚ニッケル-鉄合金材、ガラス、ガラス上に0.8 μ m厚みに設けた硫化亜鉛をそれぞれ下地基板として、上記塗布液をディップコーターを用いて、乾燥膜厚が1.5 μ mになるように塗布し、乾燥したのち、3kW超高压水銀灯により、ポジフ

フィルムを介して活性光線を照射した。次いで 2.38 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に 60 秒間浸漬することによって安定した画像を得た。そして、現像後のレジスト現像残りを観察したところ、いずれも 10 μ m 幅のスペースパターンまでが解像されており、またそのスペース上にレジストの現像残りは見られなかった。また、比較例としておいて 8-ヒドロキシキノリンを配合しないものを使用して同様の実験を行ったところ、40 μ m 幅以下のスペースパターンにおいてレジストの現像残りが確認された。これによって本発明組成物の現像性の高さを確認した。

【0037】〔実施例-4〕2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン 1 モルとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロリド 2 モルとの縮合物 25 重量部、フェノールノボラック樹脂 PSF-2805 (群栄化学社製) 75 重量部、4-ヒドロキシプテリジン 0.5 重量部をエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 350 重量部及びエチレングリコールモノメチルエーテル 50 重量部から成る混合溶液に溶解し、ろ過することによってポジ型感光性樹脂組成物の塗布液を得た。次いで、ガラス基板上に 400 オングストローム厚の酸化インジウム皮膜を形成した基板に、上記塗布液をスピンナーにより乾燥膜厚が 1.5 μ m になるように塗布し、乾燥したのち、3 kW 超高压水銀灯によりポジフィルムを介して活性光線を照射した。次いで 2.38 重量部%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液によって 23℃で 60 秒間現像し、十分水洗いしたのち、露出した酸化インジウム皮膜を 35 重量%の塩酸 2 重量部、60 重量%の硝酸 1 重量部、水 2 重量部から成る混合溶液にて 50℃、10 分間スプレーエッチングしたところ 20 μ m 幅のパターンのアンダーカットも小さい原画に忠実なエッチング画像が得られた。

【0038】〔実施例-5〕ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと 1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン・アセトン縮合物との縮合物 40 重量

部、クレゾールノボラック樹脂 PR-1767 (住友デュレズ社製) 60 重量部、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド 2 重量部、クリスタルバイオレットパウダー (保土ヶ谷化学社製染料) 0.75 重量部、1, 10-フェナントロリン 2.5 重量部をエチレングリコールモノメチルエーテル 400 重量部に溶解し、ろ過することによってポジ型感光性樹脂組成物の塗布液を得た。真空蒸着装置中に 1000 ミクロン厚みのソーダガラス板をセットして全圧 5×10^{-3} Torr の真空下、温度 70~90℃で硫化亜鉛を 10000 オングストロームの厚みに蒸着して、硫化亜鉛の薄膜を形成させた。次いで、この基板に、上記塗布液をスピンナーにより乾燥膜厚が 1.5 μ m になるように塗布し、乾燥したのち、3 kW 超高压水銀灯によりポジフィルムを介して活性光線を照射した。次いで 2.38 重量部%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液によって 23℃で 60 秒間現像し、十分水洗いしたのち、露出した硫化亜鉛薄膜を塩酸系エッチング液にて 25℃、25 分間スプレーエッチングしたところ 100 μ m 幅のパターンがアンダーカットされことなく原画に忠実なエッチング画像が得られた。

【0039】〔比較例-4〕実施例 5 において使用した 1, 10-フェナントロリンの代わりにベンゾトリアゾールを使用した以外は全て実施例 1 と同様に実験を行ったところ、レジスト膜が剥離して目的のパターンが得られなかった。

【0040】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いて得られるレジストパターンは、下地基板との密着性が極めて高く、しかも経時変化も少なく安定であるため、次工程である下地基板に対するエッチングやめっきなどの処理においてレジストパターンの下地基板からの浮き上がりや剥れ、サイドエッチなどが発生しにくいという効果を有しており、下地基板に対して高品質、高精度の加工処理ができる。